



Etude par analyse thermique différentielle des transformations de phases sur l'iodate de lithium

Patrick Orlans, Etienne Coquet, Jean-Michel Crettez, Bernard Guilhot

► To cite this version:

Patrick Orlans, Etienne Coquet, Jean-Michel Crettez, Bernard Guilhot. Etude par analyse thermique différentielle des transformations de phases sur l'iodate de lithium. Journées de Calorimétrie d'Analyse Thermique et de Thermodynamique Chimique, Oct 1986, Ferrare, Italie. pp.235-241. hal-00785290

HAL Id: hal-00785290

<https://hal.science/hal-00785290>

Submitted on 5 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ETUDE PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES SUR L'IODATE DE LITHIUM.

P. Orlans (*), E. Coquet (**), J.M. Crettez (**), B. Guilhot (*)

* Laboratoire de Chimie Physique des processus industriels
Ecole Nationale Supérieure des Mines
158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne cédex 02

** Laboratoire d'Optique du Réseau Cristallin
Université de Bourgogne
6, Boulevard Gabriel, 21100 Dijon.

ABSTRACT

Lithium iodate (LiIO_3) exists at room temperature either as hexagonal (α) or tetragonal (β) crystals. $\beta\text{-LiIO}_3$ is stable up to the melting point, whereas $\alpha\text{-LiIO}_3$ is known to undergo phase transitions.

We have studied by differential thermal analysis (D.T.A.) the sequence of phase transitions occurring on powders prepared by different processes.

A $\alpha\text{-LiIO}_3$ powder obtained by grinding a single crystal exhibits the well known transformations $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$.

A powder obtained by fast evaporation of an aqueous solution transforms directly the α to the β and does not exhibit any intermediate γ phase.

Further, D.T.A. investigations point out that the mechanical treatment, occurred to the sample, plays an important part on these transformations.

I. INTRODUCTION.

L'iodate de lithium est un composé aux propriétés physiques intéressantes qui a déjà fait l'objet de nombreux travaux (1).

Ce solide se présente à la température ambiante sous forme de cristaux hexagonaux (α) ou quadratiques (β). La forme hexagonale est la plus performante quant à ses applications pratiques liées aux effets de pyroélectricité, piézoélectricité et de non linéarité optique.

Il nous a paru nécessaire d'étudier l'évolution avec la température de la forme hexagonale, pouvant entraîner une modification des propriétés optiques ou de conductivité du cristal.

Il est bien connu que la phase β est stable jusqu'à la fusion ($\sim 435^\circ\text{C}$) tandis que la phase α présente les transformations $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$, avec apparition d'une phase γ intermédiaire (orthorhombique).

La première transition est réversible et a lieu vers 247°C avec une importante hystérésis, tandis que la seconde est irréversible et se déroule à une température de l'ordre de 277°C .

Les domaines de stabilité des différentes phases peuvent être influencés par certains paramètres de synthèse du LiIO_3 .

Toutes ces transformations étant accompagnées d'un effet thermique, l'analyse thermique différentielle est donc une technique de choix pour suivre leurs évolutions.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Analyse thermique différentielle

L'appareil utilisé est un PERKIN ELMER DTA 1700 SYSTEM constitué par un module de contrôle (SYSTEM 7/4) et un module d'analyse (DTA 1700). Cet ensemble est couplé à un enregistreur double voie ainsi qu'à un micro-ordinateur HP 86 B.

Les thermocouples de mesure sont en platine-platine 10% rhodié. Pour toutes les expériences, les échantillons d'une masse voisine de 60 mg sont amenés sous air à différentes températures à raison de 20°C/min.

II.2. Diffraction des rayons X

Les clichés de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre à compteur (D500 SIEMENS) couplé à un ordinateur (DIGITAL PDP 11/23).

II.3. Mesure des distributions granulométriques

La répartition granulométrique est contrôlée au moyen d'un granulomètre MALVERN 2200/3300. Son domaine d'investigation est compris entre 1 et 1800 µm.

III. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Deux techniques de préparation d'iodate de lithium ont été utilisées au laboratoire.

Dans un premier temps, par une évaporation lente d'une solution aqueuse à pH=6, un cristal neutre de $\text{LiIO}_3\text{-}\alpha$ est obtenu.

Par broyage de celui-ci, à différentes échéances, il est possible d'obtenir plusieurs tranches granulométriques. La taille des particules est le premier paramètre que nous avons contrôlé et qui est susceptible d'influencer les diverses transformations de phase.

Dans un deuxième temps, il est possible d'obtenir par une évaporation rapide de la solution, une poudre "naturelle" de $\text{LiIO}_3\text{-}\alpha$. Lorsqu'elle est portée en température, un comportement différent de la poudre obtenue après broyage est observé.

IV. CARACTERISATION DES POUDRES OBTENUES PAR BROYAGE.

IV.1. Rappels bibliographiques

L'analyse par diffraction de neutrons a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes (1,2).

Les phases α et β ne coexistent jamais lorsque la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ a lieu par l'intermédiaire d'une phase γ .

La température de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ est fortement dépendante de la taille des grains et plus particulièrement lorsqu'ils sont inférieurs à 100 µm.

Cette technique a permis de mettre en évidence que les températures de transition et les domaines d'existence des phases α , γ , β pouvaient évoluer.

C'est cela que nous avons voulu confirmer par A.T.D.

A ce propos, la littérature présente de nombreuses contradictions (3,4,5).

Dans un domaine de température allant de 200°C à 400°C, l'iodate de lithium est le siège de deux phénomènes. Le premier, observé dans le domaine 240°C-260°C est endothermique et dépend des conditions

expérimentales ; il est attribué à la transition $\alpha \rightarrow \gamma$. MATSUMURA observe que ce signal est dédoublé (3).

Le pic exothermique observé dans le domaine de température 285°C-340°C est attribué par la plupart des auteurs à la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ et seul LIMINGA et al. suggèrent qu'il est associé à la présence d'impuretés (6). CZANK et al. mentionnent que ce pic disparaît lorsqu'on cycle en température entre 150°C et 300°C (5). Cette étude a pour objectif d'apporter des éléments nouveaux sur ces transformations.

IV.2. Résultats et discussion.

Les thermogrammes de LiIO_3 obtenus sur des poudres de différentes granulométries sont repris à la figure 1.

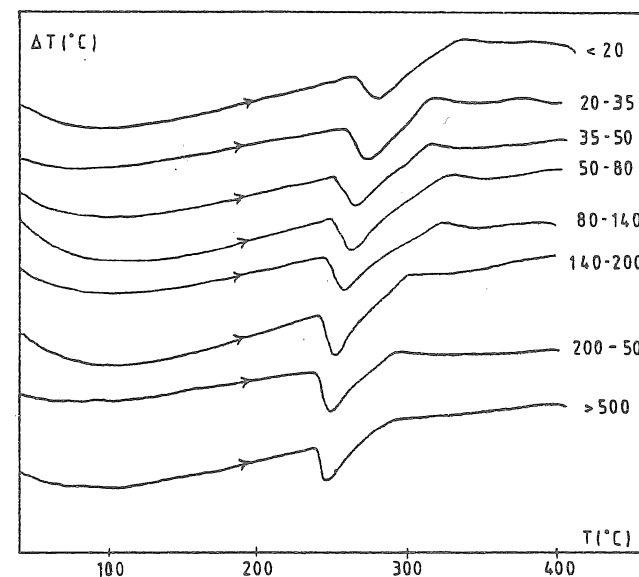


figure 1 : Evolution des thermogrammes A.T.D. du LiIO_3 en fonction de la taille des grains (en µm).

Nous constatons tout d'abord que nous sommes en accord avec les autres résultats d'analyse thermique en ce qui concerne la présence des deux pics. De plus, ceux-ci sont déplacés vers les hautes températures lorsque les dimensions des particules diminuent.

Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le broyage fait diminuer la taille des cristallites et modifie donc certaines contraintes, ce qui aurait pour conséquence de retarder les différentes transformations.

Pour une répartition granulométrique donnée (140-200 µm), nous avons stoppé le cycle de chauffage à différentes températures (figure 2).

Il est à noter qu'après avoir été chauffé à 400°C (au delà de la transformation exothermique), les échantillons ne présentent pas de pic lors de la descente en température. (figure 2d).

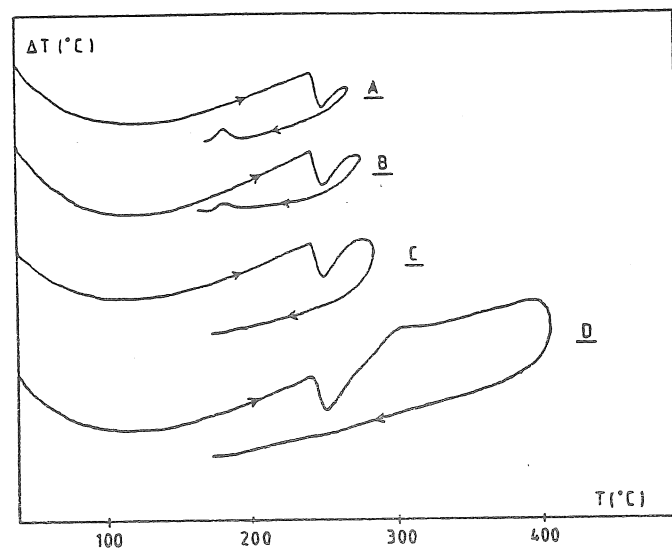


figure 2 : Evolution des thermogrammes A.T.D. du $\text{LiIO}_3(140-200)$ en fonction de la température de fin de cuisson.

Ceci indique bien que la poudre était totalement transformée en phase β , ce qui a été confirmé par diffraction de Rayons X à température ambiante.

Trois échantillons sont stoppés aux températures respectives :
 $T_a = 270^\circ\text{C}$ $T_b = 277^\circ\text{C}$ $T_c = 285^\circ\text{C}$

Au refroidissement, nous observons une diminution du pic exothermique avec une augmentation de la température de fin de cuisson. La phase γ provenant de la phase α au cours du phénomène endothermique se transforme progressivement en phase β avec la température (fig. 2a et 2b).

Pour une température $T_c = 285^\circ\text{C}$, l'échantillon s'est transformé totalement en β , ce qui semble être en accord avec les températures de transition de phase détectées par diffraction de neutrons.

Une analyse par diffraction de rayons X à température ambiante confirme ceci puisque dans les cas 2a et 2b, le spectre obtenu est caractéristique de la phase α , tandis que dans le cas 2c, nous observons la phase β .

Nous avons vu dans ce qui précède qu'un autre mode d'obtention de LiO_3 était possible. Ce composé est connu sous la dénomination de poudre "naturelle".

V. CARACTERISATION DES POUDRES NATURELLES.

V.1. Rappels bibliographiques

Les expériences de diffraction de rayons X et neutronique montrent que la poudre "naturelle" de $\text{LiIO}_3-\alpha$ se transforme directement en phase β sans apparition d'une phase γ intermédiaire (7).

La température $T_{\alpha\beta}$ de début de transformation est nettement inférieure à $T_{\alpha\gamma}$ et $T_{\gamma\beta}$ observée sur une poudre obtenue après broyage et

de même taille de particule ($\sim 50\mu\text{m}$).

Nous avons confirmé ces résultats par A.T.D.

De plus, il était intéressant de montrer à quel effet thermique était associé la transformation $\alpha \rightarrow \beta$.

V.2. RESULTATS et DISCUSSION

Les différents résultats (figure 3) d'analyse thermique différentielle sur une poudre "naturelle" font ressortir différents phénomènes.

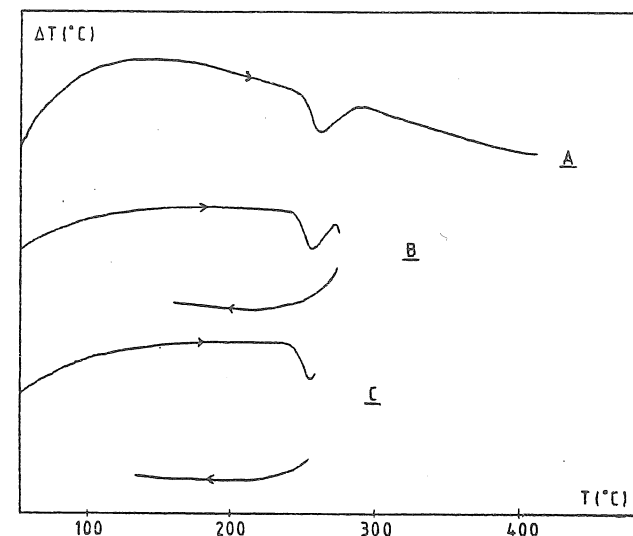


figure 3 : Thermogrammes A.T.D. d'une poudre de LiIO_3 "naturelle".

- Lors du cycle de chauffage, un seul pic endothermique apparaît (figure 3a).

- La température de début du pic ($\sim 240^\circ\text{C}$) est inférieure à celle observée sur une poudre obtenue après broyage et de même taille ($\sim 252^\circ\text{C}$). (Comparer avec la figure 1).

- Ce pic endothermique est bien le siège d'une seule transformation puisque après arrêt du cycle de chauffage à 260°C ou à 275°C , il n'y a pas de pic en retour (figures 3b et 3c).

Ceci confirme donc bien le fait que l'échantillon ne se transforme pas en phase γ .

Sur cette poudre, nous avons contrôlé si le broyage ne modifie pas la température de transition et les domaines de stabilité des phases (fig. 4).

Nous constatons qu'un traitement mécanique du solide fait apparaître un second pic qui est exothermique.

De plus, les transitions de phase sont repoussées vers des températures plus élevées, sans doute sous l'effet d'une modification des contraintes. Le broyage modifie la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ qui s'effectue alors par l'intermédiaire d'une phase γ . (figure 5).

En effet, sur une poudre naturelle broyée 15 minutes et pour des températures de fin de cuisson situées dans le domaine du pic endothermique, nous observons un pic exothermique lors de la descente en température.

Cette constatation semble indiquer la présence transitoire d'une phase γ .

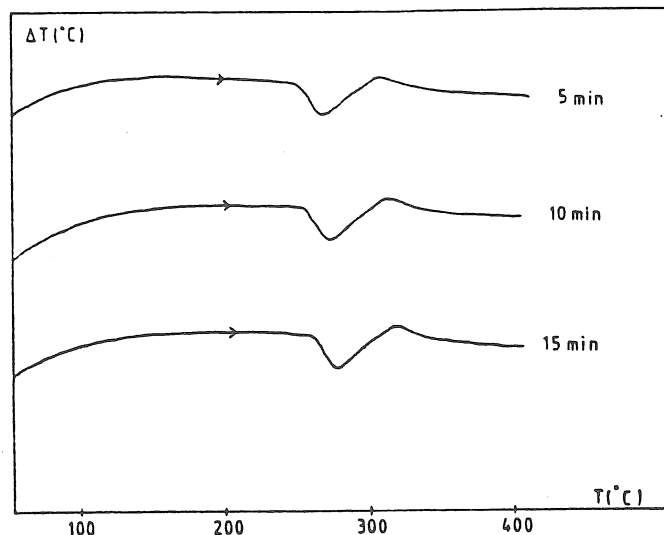


figure 4 : Influence du temps de broyage sur le comportement thermique du LiIO_3 "naturel".

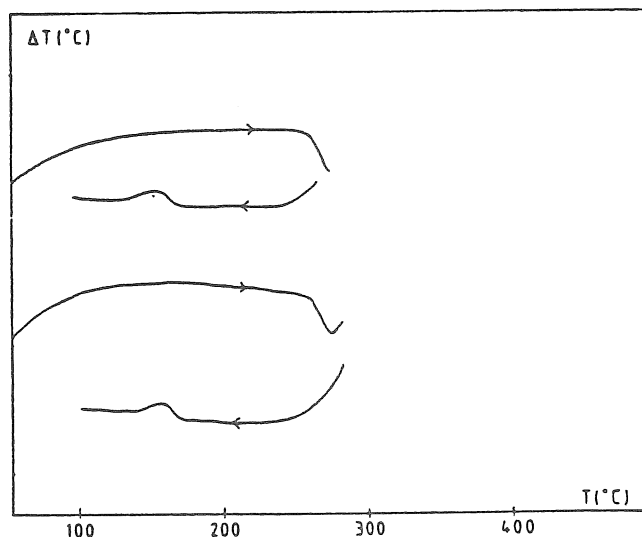


figure 5 : Influence de la température de cuisson sur le comportement thermique du LiIO_3 "naturel" broyé 15 min.

VI. CONCLUSIONS.

Cette étude par analyse thermique différentielle a permis de confirmer l'ensemble des résultats obtenus par diffraction de neutrons.

Que ce soit sur une poudre "naturelle" broyée ou sur une poudre obtenue par écrasement d'un cristal, les transformations $\alpha \rightarrow \gamma$ puis $\gamma \rightarrow \beta$ se déroulent dans un domaine restreint de température et ne peuvent être dissociées par A.T.D.

Le pic endothermique est donc la superposition des deux phénomènes.

Le traitement mécanique des solides apparaît comme étant un facteur influant sur le comportement thermique de ceux-ci et sur la stabilité des phases.

En effet, en plus d'une évolution des différentes températures de transition, il semblerait que la phase γ soit induite par le broyage.

Contrairement à la phase β stable issue de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ d'une poudre "naturelle" non broyée, la phase β métastable provenant de la phase γ évolue par chauffage et provoque un pic exothermique.

Ce type de phénomène est souvent associé à une cristallisation ou une recristallisation éventuellement accompagnée d'une modification des contraintes.

Ces hypothèses doivent être vérifiées par des mesures de microdistorsions et de taille des cristallites à l'aide de l'élargissement des raies de diffraction de rayons X.

VII. BIBLIOGRAPHIE.

- 1 Crettez J.M. , Thèse d'Etat, Dijon, Juin 1984
- 2 Pannetier J., Coquet E., Bouillot J., Crettez J.M., C.R.Acad.Sc. Paris, t.299, Série II, 9, 541 (1984)
- 3 Matsumura.S. Mat.Res.Bull. 6, 469 (1971)
- 4 Arend H., Remoissenet M., Staehlin W. Mater Res. Bull., 7, 869 (1972)
- 5 Czank M., Schulz H., Wiedman H.G. Z.Kristallogr., 143, 99 (1976)
- 6 Liminga R., Svensson C., Albertsson J., Abrahams S.C., J.Chem. Phys. 77, 4222 (1982)
- 7 Crettez J.M. et al. About $\alpha \rightarrow (\gamma) \rightarrow \beta$ - LiIO_3 Phase transitions. A paraître.